



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C09K 3/18, C03C 17/30	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/11101 (43) Date de publication internationale: 2 mars 2000 (02.03.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01949</p> <p>(22) Date de dépôt international: 6 août 1999 (06.08.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/10555 19 août 1998 (19.08.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): MICHAUD, Pascal [FR/FR]; 35, boulevard Pasteur, F-95210 Saint-Gratien (FR).</p> <p>(74) Mandataire: POISSON, Pierre; Elf Atochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>
<p>(54) Title: WATER-REPELLENT COMPOSITION</p> <p>(54) Titre: COMPOSITION HYDROFUGE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a water-repellent (Rain-Repellent) composition consisting of at least a hydrophobic agent and a solvent compatible with the hydrophobic agent, said solvent being other than a fluorinated hydrocarbon. The invention is characterised in that the solvent is an organic compound comprising at least an oxygenated function and the active hydrophobic agent is an organopolysiloxane-type compound. The invention also concerns a disposable pressurised container containing said composition and an inert gas. The invention is particularly useful for eliminating surface water in particular on motor vehicle windscreens.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne une composition hydrofuge (Rain-Repellent) constitué par au moins un agent hydrophobe et un solvant compatible avec l'agent hydrophobe, ce solvant étant autre qu'un hydrocarbure fluoré, caractérisée en ce que le solvant est un composé organique comprenant au moins une fonction oxygénée et en ce que l'agent actif hydrophobe est un composé de type organopolysiloxane. L'invention concerne également un récipient pressurisé jetable contenant la composition ci-dessus et un gaz inerte. L'invention trouve son application en particulier dans l'élimination de l'eau de surface notamment de pare-brise des véhicules automobiles.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

COMPOSITION HYDROFUGE

* * * * *

L'invention concerne une composition hydrofuge, dite composition
5 anti-mouillante, composition anti-pluie (en anglais composition "Rain-Repellent") qui permet d'éviter le dépôt de liquide en particulier de l'eau ou d'un liquide aqueux sur une surface, elle concerne en particulier une composition pour éviter le dépôt de l'eau ou chasser l'eau de pluie ou toute autre projection d'eau sur une surface de préférence transparente,
10 en particulier une surface en verre, par exemple la surface d'une vitre et notamment la surface d'un pare-brise d'un véhicule automobile ou bien encore d'un aéronef.

Plusieurs solutions ont été proposées pour enlever ou repousser les liquides et notamment la pluie ou d'autres projections des vitres et
15 autres surfaces transparentes telles que les pare-brise des véhicules automobiles, bateaux, afin notamment de maintenir une vision nette au travers de ces pare-brise, indispensable pour assurer le confort et la sécurité des voyageurs. Le problème de la visibilité par temps de forte pluie est en effet l'un des problèmes les plus anciens rencontrés
20 notamment dans le secteur de l'automobile.

Les solutions envisagées peuvent être rangées en deux grandes catégories :

- les moyens mécaniques,
- les moyens chimiques.

25 Dans la première catégorie, les essuie-glaces ont été et sont mis en oeuvre avec succès sur les pare-brise - mais aussi sur d'autres surfaces vitrées telles que vitres de phares, des automobiles, des bateaux, des locomotives.

Cependant pour être efficaces, les essuie-glaces nécessitent des
30 vitesses de battement élevées et par voie de conséquence entraînent une consommation électrique importante pour mettre en oeuvre les dispositifs associés ainsi qu'une fatigue du conducteur dudit véhicule.

La seconde catégorie de solutions envisagées est celle des
35 moyens chimiques, ces moyens pouvant être utilisés seuls ou en complément des moyens mécaniques décrits ci-dessus. Ces moyens consistent de manière générale, à rendre la surface hydrophobe, c'est-à-dire non mouillable par l'eau. Autrement dit, sur la surface traitée, par exemple la surface extérieure du pare-brise rendue non mouillable du fait

du revêtement hydrophobe qu'elle porte, l'eau se trouve transformée instantanément en minuscules gouttelettes qui sont entraînées par le courant d'air à grande vitesse qui balaye le pare-brise. Une excellente visibilité peut être ainsi obtenue, supérieure à celles des procédés
5 mécaniques mis en oeuvre seuls.

Il existe de nombreux documents ayant trait à l'application d'enduits sur des surfaces en particulier transparentes, afin de les rendre hydrofuges, non mouillables.

Les brevets US 2 612 458 et US 2 777 772 décrivent des
10 produits hydrofuges se composant de polysilanes de substitution appliqués par frottement avec un agent de friction sur un pare-brise propre et sec.

Le brevet US 2 923 633 est relatif à des produits hydrofuges ou anti-pluie pour pare-brise, en particulier pour les pare-brise de véhicules se déplaçant à grande vitesse qui contiennent des polysilanes comportant
15 des groupes alcoxy. Ces produits sont mélangés avec du carbon black ou rouge jouant le rôle d'agent de friction pour former une pâte qui est appliquée par frottement sur le pare-brise propre et sec. L'application d'une couche de cire supplémentaire n'est pas nécessaire.

20 Le brevet US 2 962 390 concerne une composition hydrofuge dans laquelle on effectue tout d'abord l'application sur une surface à traiter d'une pâte d'alkyl alcoxysilane avec par exemple du carbon black qui est hydrolysée, puis recouverte d'une couche de cire de paraffine hydrofuge et d'une résine polyamide. La surface traitée doit être propre et
25 sèche.

Ces compositions présentent l'inconvénient notable de nécessiter des opérations d'application souvent longues et compliquées. De nombreuses compositions hydrofuges requièrent également une étape de durcissement notamment thermique pour pouvoir être opérationnelles, de
30 ce fait leur mise en oeuvre, malgré l'excellente protection obtenue est extrêmement contraignante.

D'autres compositions hydrofuges contiennent de ce fait des alkylpolysiloxanes et des acides forts dans un solvant et sont décrites en particulier dans le brevet US 3 579 540 ; ces compositions forment un
35 film hautement résistant sur une longue durée, mais présentent l'inconvénient essentiel d'être corrosives en particulier pour les pièces métalliques.

La demande de brevet JP 07 041 336 décrit une composition anti-pluie pour vitres de voitures qui comprend un aminopolysiloxane modifié, un alcool, de l'eau et de l'acide formique.

Le brevet US 5 021 089 décrit des compositions hydrofuges sans acide fort et non corrosives qui contiennent un silyl phosphate, un organopolysiloxane (diméthyl polysiloxane) et un solvant organique volatil qui peut être un organopolysiloxane (oligomère). Ces compositions sont appliquées sur des surfaces de verre sèches et propres pour former un film uniforme et ne peuvent être appliquées sous la pluie.

De même, la demande de brevet FR-A-2 662 171 a trait à une composition hydrofuge non corrosive pour matériaux non poreux comprenant un alkylpolysiloxane, par exemple un diméthylpolysiloxane et du silicate de sodium. Pour l'application, il faut d'abord nettoyer et sécher la surface à traiter, laisser sécher le revêtement et polir.

Toutes les compositions mentionnées ci-dessus sont des compositions qui doivent être appliquées en suivant un mode opératoire contraignant. En outre, le revêtement appliqué n'a qu'une durée de vie limitée et disparaît suite à l'érosion de la pluie, de la grêle, de la neige, des cristaux de glace, des poussières et du sable.

Les produits actifs appliqués doivent satisfaire à un grand nombre d'exigences, énumérées par exemple dans le brevet US 3 433 750, tels que notamment :

- ils doivent présenter un indice de réfraction favorable,
- ils doivent être non agressifs pour les matériaux des surfaces sur lesquelles il sont appliqués en particulier pour les matériaux organiques et métalliques employés dans l'automobile,
- ils doivent être non toxiques.

Les produits de l'art antérieur actuellement le plus couramment utilisés, s'ils sont satisfaisant pour ce qui concerne la plupart des exigences précédentes, présentent cependant l'inconvénient de laisser des dépôts lors du séchage sur les surfaces telles que les vitres qui sont difficiles à éliminer. Ces dépôts sont relativement peu gênants pour la visibilité, mais esthétiquement préjudiciables pour l'aspect extérieur de l'automobile. Ces inconvénients sont accrus par la pulvérisation et le dépôt successif de plusieurs couches de produits conduisant alors à un manque croissant de visibilité. En outre, ces compositions pulvérisables contiennent en tant que solvant ou fluide porteur des composés de type CFC ou chlorofluorocarbures appartenant à la famille des Fréons®,

F 113 (1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane), qui sont rendus responsables de la destruction de la couche d'ozone stratosphérique et dont l'utilisation est soumise à des réglementations de plus en plus sévères qui ont abouti selon le Protocole de Montréal à leur interdiction totale à partir du 1er Janvier 1996.

On a envisagé de remplacer les composés de type CFC par des composés de type HCFC tels que le F141b mais des réglementations de plus en plus strictes visant à interdire à plus ou moins long terme l'utilisation de tels composés ont été ou vont être promulguées dans de nombreux pays.

Il est donc impératif de mettre en oeuvre d'autres solvants ou fluides porteurs qui ne présentent par une telle influence négative sur la couche d'ozone. Toutefois, la recherche de tels composés lorsqu'ils doivent être mis en oeuvre comme solvants spécifiques de produits hydrofuges se heurte à un grand nombre de difficultés car ces composés solvants doivent satisfaire à un grand nombre de critères difficiles à accorder du point de vue notamment de leur toxicité (facteur important notamment en cas de fuite), stabilité, densité, tension de vapeur et de leur compatibilité avec les produits actifs hydrofuges ainsi qu'avec le gaz propulseur et éventuellement avec les autres composés susceptibles de faire partie de la composition et éventuellement les matériaux rencontrés lors de son application.

L'invention a donc pour objet une composition hydrofuge aussi nommée "Rain Repellent" qui ne polymérise pas au contact de l'air, ne laisse pas de traces et de dépôts durcis sur les surfaces traitées, a une excellente efficacité hydrofuge par forte pluie et qui remplisse également toutes les conditions mentionnées ci-dessus pour de telles compositions et en particulier une stabilité et une solubilisation complète du composé actif dans une large plage de température allant par exemple de -55°C jusqu'à 80°C.

L'invention a également pour objet de fournir une composition hydrofuge pouvant être projetée sous la forme d'un aérosol et pouvant comporter un fluide porteur ou solvant remplissant entre autres les conditions citées plus haut, en conformité avec les réglementations bannissant les composés nocifs pour la couche d'ozone, compatible avec le produit actif c'est-à-dire en particulier solubilisant ce dernier sur toute la gamme de température, et le gaz propulseur, cette composition étant conditionnée dans un récipient mis sous pression avec un gaz inerte.

Ces objectifs et d'autres encore sont atteints selon la présente invention par une composition hydrofuge anti-pluie dite encore "Rain Repellent composition" constituée par au moins un agent actif hydrophobe et par au moins un solvant compatible avec l'agent actif hydrophobe, ce solvant étant autre qu'un hydrocarbure fluoré, caractérisé en ce que le solvant est un composé organique comprenant au moins une fonction oxygénée et en ce que l'agent actif hydrophobe est un composé de type organopolysiloxane.

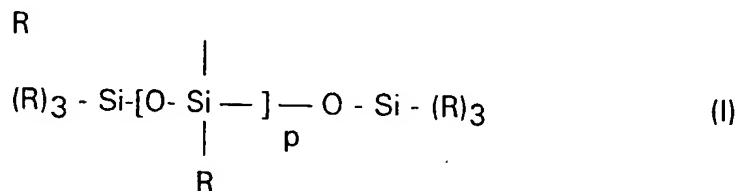
Selon la présente invention le composé-organique comprenant au moins une fonction oxygénée est choisi parmi les fonctions alcool, cétone, éther, ester et acétal.

A titre d'illustration de tels composés, on peut citer les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le propanol, les butanols, les alcools fluorés ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 2 à 12 ; les cétones tels que l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, la méthylisoamylcétone ; les éthers tels que le THF, le méthylterbutyléther, le tertibutyléther, le diéthyléther ; les acétals tels que le diethoxyéthane ; les étheralcools et leurs dérivés tels que le méthoxypropanol, le 1-éthoxy-2-propanol, le 1-propoxy-2-propanol, le 1-n-butoxy-2-propanol, le 1-n-butoxy-2-propanol, le -tert-butoxy-2-propanol, le 2-méthoxyéthanol, le 2-éthoxyéthanol, l'acétate de propylèneglycol méthyléther, l'acétate de propylèneglycol éthyléther, l'acétate d'éthylène glycol méthyléther.

Le composé organique selon la présente invention, choisi parmi les composés cités plus haut et en particulier l'isopropanol, peut-être présent seul ou en mélange avec un ou plusieurs composé(s) choisi(s) parmi les composés précédemment mentionnés ou bien encore en mélange avec une coupe pétrolière désaromatisée centrée en C8.

La composition selon l'invention comprend de préférence de 80 % à 99 % en masse de préférence de 85 à 99 % et encore mieux de 90 à 98 % de solvant ; de 1 à 20 %, de préférence de 1 à 15 % encore mieux de 2 à 10 % d'agent actif hydrophobe.

L'agent actif hydrophobe de type organopolysiloxane encore appelé fluide silicone mis en oeuvre dans la composition selon l'invention est choisi de préférence parmi les composés de formule générale (I).



où p est un nombre entier de 0 à 150 ; et les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ou alcoxy de 1 à 10 atomes de carbone, cycloalkyle de 3 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe aminé, un halogène (F, Cl, Br, I) ou un hydrogène.

L'agent actif hydrophobe de type organopolysiloxane est choisi parmi les composés de type fluide ou huile silicone comprenant une fonction amino réactive, c'est-à-dire que dans la formule (I) au moins un des groupes R est un groupe aminé c'est-à-dire par exemple un groupe tel que l'un de ceux déjà définis plus haut et portant un groupe amino.

De tels composés sont disponibles par exemple auprès de la Société General Electric sous la dénomination SF 1706.

La composition peut éventuellement également comprendre une essence de parfum afin de communiquer une odeur agréable à l'aérosol ; cette essence de parfum sera de préférence une essence à odeur orangée ou citronnée, par exemple du d-limonène, du vert Gallia ou de la Vanilline ; l'essence de parfum, lorsqu'elle est présente, représente de 0,001 à 1 % en masse, de préférence 0,01 à 0,1 % de la composition.

D'autres composés et adjuvants peuvent être inclus dans la composition pour en améliorer l'une ou l'autre propriété, par exemple des stabilisants tels que les nitroalcane comme le nitrométhane ou le nitroéthane et les acétals comme le méthylal ou le 1,3-dioxolane, ou des agents anticorrosion, dans des proportions de 0,1 à 5 % (de préférence environ 0,5 %) par rapport au poids de la composition.

La composition selon l'invention possède toutes les propriétés habituellement requises d'un liquide hydrofuge dit encore liquide anti-mouillant ou Rain-Repellent : indice de réfraction favorable, non agressivité vis-à-vis des matières entrant dans la fabrication des véhicules, sur lesquels il est susceptible d'être employé, faible toxicité (de tous ses composants) pour le personnel, bonne stabilité au stockage notamment dans les réservoirs sous pression et ce dans une large gamme de température allant par exemple de -55 °C jusqu'à 80°C.

En outre, la composition selon l'invention peut être applicable lorsque l'on utilise ou non les essuie-glaces ou d'autres moyens mécaniques.

5 Enfin, contrairement aux compositions de l'art antérieur pour lesquelles les arrivées successives de produit accroissent le manque de visibilité, la composition selon l'invention présente l'avantage de permettre le dépôt de plusieurs couches successives du produit sans nuire à son efficacité et tout en permettant un nettoyage facile de la surface
10 recevant ledit produit.

De préférence, selon l'invention, la composition est conditionnée dans un récipient pressurisé jetable mis sous pression par un gaz adéquat ; parmi les gaz utilisables on citera le diméthyléther, l'azote, l'argon ou bien du F 134a (1,1,1,2-tétrafluoroéthane). De préférence on
15 utilisera l'azote.

La composition peut être également ajoutée au produit contenu dans le lave-glace des automobiles.

La composition selon l'invention trouve son application dans l'élimination de l'eau, de toute surface, en particulier transparente, pour
20 laquelle la présence d'eau est indésirable ; il peut s'agir en particulier d'une surface en verre, d'une vitre faisant partie d'un véhicule, d'un bateau, et en particulier le pare-brise d'un véhicule automobile ; il peut s'agir aussi de la surface vitrée des phares, d'une vitre de caméra, d'un appareil de guidage, laser ou non, d'un missile guidé, etc. ou tout autre
25 surface vitrée, ou bien une visière d'un casque de pilote automobile, moto, ou de tout autre appareil. L'eau peut avoir une origine quelconque, il peut s'agir d'eau de pluie ou autre, ou d'une eau chargée en minéraux divers, par exemple de l'eau de mer vis à vis de laquelle la composition de l'invention est également efficace, elle pourra ainsi être mis en oeuvre
30 dans les aéronefs, avions et hélicoptères embarqués, les hydravions.

Elle peut également être utilisée pour le traitement des vitres des maisons, immeubles, et des tours recouvertes d'une surface vitrée ou des miroirs exposés ou non à la pluie et aux intempéries. Dans ces conditions, la composition peut être employée directement comme nettoyant et laisse
35 un film hydrophobe à la surface à traiter. Elle peut être conditionnée dans un propulseur manuel comme cela est le cas pour les produits d'entretien des vitres ménagers et de l'entretien des bâtiments. Cette application

permet de diminuer la fréquence des opérations de nettoyage car les surfaces sont moins enclin à fixer l'eau et le dépôt des salissures.

La composition peut être utilisée pour le nettoyage et la protection des verres optiques (lunettes) contre les salissures.

5 L'exemple qui suit illustre l'invention.

Dans un erlenmeyer de 200 ml on introduit 5 g de SF-1706 que l'on dissout avec 95 g d'alcool isopropylique. La solution est prête à l'emploi.

Conditionnée en boîtier aérosol sous azote (boîtier de 200 ml,
10 60 g de composition) l'application du produit sur pare-brise de verre en est simplifiée.

L'efficacité sous la pluie est immédiate. Quelque soit les conditions de pluie, on constate que l'efficacité des essuie-glaces est nettement augmentée, et selon la géométrie du véhicule l'utilisation
15 desdits essuie-glaces devient optionnelle à partir de 60-70 km/heure.

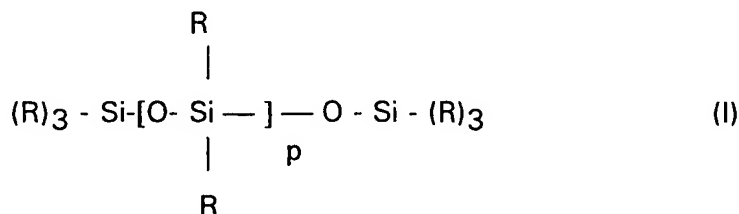
L'adhérence du givre par temps de froid est réduite, de même l'efficacité de la composition est remarquable sous pluie verglaçante la glace n'adhère pas sur le pare-brise. Il a été remarqué que les parties traitées prenaient moins la poussière et que par temps de pluie derrière un
20 véhicule la visibilité était augmentée.

REVENDICATIONS

=====

1. Composition hydrofuge constituée par au moins un agent hydrophobe et par au moins un solvant compatible avec l'agent actif hydrophobe, ce solvant étant autre qu'un hydrocarbure fluoré, caractérisée en ce que le solvant est un composé organique comprenant au moins une fonction oxygénée et en ce que l'agent actif hydrophobe est un composé de type organopolysiloxane choisi parmi les composés de formule (I) :

10



15

- où p est un nombre allant de 0 à 150, les symboles R, identiques ou différents, représentent chacun un groupe alkyle ou alcoxy de 1 à 10 atomes de carbone, cycloalkyle de 3 à 10 atomes de carbone, un groupe phényle, un groupe aminé, un halogène ou un hydrogène avec la condition qu'au moins un des groupes R est un groupe aminé.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé organique comprend au moins une fonction oxygénée choisie parmi les fonctions alcool, cétone, éther et acétal.

- 25 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le solvant est l'isopropanol.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend en pourcentage massique de 80 à 99 % de solvant et de 1 à 20 % d'agent actif hydrophobe.

- 30 5. Composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins une essence de parfum dans un proportion de 0,001 à 1 % en masse de la composition.

6. Composition selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle comprend de 85 à 99 % de solvant et de 1 à 15 % d'agent actif hydrophobe.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle comprend de 90 à 98 % de solvant et de 2 à 10 % d'agent actif hydrophobe.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est le composé disponible auprès de la Société General Electric sous la dénomination commerciale SF 1706.

9. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'essence de parfum est du d-limonène, du vert Gallia ou du pin, ou de la lavande.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un stabilisant en une proportion de 0,1 à 5 % par rapport au poids de la composition.

10 11. Récipient sous pression contenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et un gaz vecteur inerte sous pression.

12. Récipient selon la revendication 11, caractérisée en ce que le gaz inerte est de l'azote.

15 13. Application de la composition au nettoyage des vitres et des immeubles.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/01949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K3/18 C03C17/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 470 504 A (KIEHN ARTHUR J ET AL) 28 November 1995 (1995-11-28) column 4, line 13 - line 19; example 2 ---	1-4, 6-8, 13
X	EP 0 545 872 A (FIRST BRANDS CORP) 9 June 1993 (1993-06-09) example 1 ---	1-3, 5, 8
X	US 4 670 500 A (GUPTA D V SATYANARAYANA) 2 June 1987 (1987-06-02) column 2, line 38 - line 49; example 1 ---	1-3, 8
A	EP 0 851 016 A (AEROSPATIALE ; ATOCHEM ELF SA (FR)) 1 July 1998 (1998-07-01) page 6, line 39 - page 7, line 36; examples 1-14 --- -/--	1, 11, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 1999

Date of mailing of the international search report

20/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 199 501 A (JAMES M. LEA) 22 July 1970 (1970-07-22) examples 1-3 ---	1,11,13
A	US 3 639 131 A (CLARKE DAVID W) 1 February 1972 (1972-02-01) example 1 ---	1,11,13
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9439 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 94-313955 XP002102052 & JP 06 240237 A (LION CORP), 30 August 1994 (1994-08-30) abstract -----	1,11,13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 99/01949

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5470504	A	28-11-1995	NONE	
EP 0545872	A	09-06-1993	US 5330787 A AT 150066 T AU 666871 B AU 2628192 A CA 2063226 A,C DE 69218131 D JP 5320580 A	19-07-1994 15-03-1997 29-02-1996 03-06-1993 03-06-1993 17-04-1997 03-12-1993
US 4670500	A	02-06-1987	NONE	
EP 0851016	A	01-07-1998	FR 2757871 A CA 2225789 A JP 10195424 A	03-07-1998 27-06-1998 28-07-1998
GB 1199501	A	22-07-1970	FR 1557952 A NL 6801510 A	21-02-1969 05-08-1968
US 3639131	A	01-02-1972	NONE	
JP 6240237	A	30-08-1994	NONE	

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09K3/18 C03C17/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09K C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 470 504 A (KIEHN ARTHUR J ET AL) 28 novembre 1995 (1995-11-28) colonne 4, ligne 13 - ligne 19; exemple 2 ---	1-4,6-8, 13
X	EP 0 545 872 A (FIRST BRANDS CORP) 9 juin 1993 (1993-06-09) exemple 1 ---	1-3,5,8
X	US 4 670 500 A (GUPTA D V SATYANARAYANA) 2 juin 1987 (1987-06-02) colonne 2, ligne 38 - ligne 49; exemple 1 ---	1-3,8
A	EP 0 851 016 A (AEROSPATIALE ; ATOCHEM ELF SA (FR)) 1 juillet 1998 (1998-07-01) page 6, ligne 39 - page 7, ligne 36; exemples 1-14 --- -/--	1,11,13

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 octobre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/10/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Shade, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. Internationale No
PCT/FR 99/01949

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 199 501 A (JAMES M. LEA) 22 juillet 1970 (1970-07-22) exemples 1-3 ---	1,11,13
A	US 3 639 131 A (CLARKE DAVID W) 1 février 1972 (1972-02-01) exemple 1 ---	1,11,13
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9439 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 94-313955 XP002102052 & JP 06 240237 A (LION CORP), 30 août 1994 (1994-08-30) abrégé -----	1,11,13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der e Internationale No

PCT/FR 99/01949

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5470504	A	28-11-1995	AUCUN	
EP 0545872	A	09-06-1993	US 5330787 A	19-07-1994
			AT 150066 T	15-03-1997
			AU 666871 B	29-02-1996
			AU 2628192 A	03-06-1993
			CA 2063226 A,C	03-06-1993
			DE 69218131 D	17-04-1997
			JP 5320580 A	03-12-1993
US 4670500	A	02-06-1987	AUCUN	
EP 0851016	A	01-07-1998	FR 2757871 A	03-07-1998
			CA 2225789 A	27-06-1998
			JP 10195424 A	28-07-1998
GB 1199501	A	22-07-1970	FR 1557952 A	21-02-1969
			NL 6801510 A	05-08-1968
US 3639131	A	01-02-1972	AUCUN	
JP 6240237	A	30-08-1994	AUCUN	